

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-235067

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

---

(51)Int.CI. C09J175/04  
C09J 5/04  
C09J183/00  
// C08G 18/10

---

(21)Application number : 2001-032380 (71)Applicant : AUTO KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 08.02.2001 (72)Inventor : MORITA EIICHI  
MORIYA MASAHIRO  
KINOSHITA YASUKO

---

## (54) TWO COMPONENT TYPE ADHESIVE AND METHOD FOR USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a two component type adhesive which can quickly develop an adhesive force, when the main agent and the curing agent of the adhesive are brought into contact with each other, is suitable for adhesion on a high speed line production at the ordinary temperature, and does not cause an environmental problem, and to provide an adhesion method using the same.

**SOLUTION:** The two component type adhesive comprises a polyurethane- based resin and, if necessary, a crosslinkable silyl group-containing resin as main agents and a polyisocyanate compound as a curing agent. An adhesive method using the two component type adhesive is provided. The polyurethane- based resin has primary and/or secondary amino groups or forms the primary and/or secondary amino groups, when reacted with water, and is obtained by reacting an isocyanate group-containing prepolymer with a compound having an active hydrogen group and a group forming the primary and/or secondary amino group when reacted with water, or further reacting the reaction product with water.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-23786

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.12.2003

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] They are 2 component-type adhesives which consist of a poly isocyanate compound as polyurethane system resin and a curing agent as base resin. Make a compound and an isocyanate radical content prepolymer which have a radical and an active hydrogen radical on which said polyurethane system resin reacts to with water, and generates the 1st class and/or the 2nd class amino group react, or make water react to this resultant further, and are obtained. Said 2 component-type adhesives characterized by being polyurethane system resin which has a radical, the 1st class, and/or the 2nd class amino group which react with water and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group.

[Claim 2] They are 2 component-type adhesives which consist of a poly isocyanate compound as base resin as polyurethane system resin and cross-linking silyl radical content resin, and a curing agent. Make a compound and an isocyanate radical content prepolymer which have a radical and an active hydrogen radical on which said polyurethane system resin reacts to with water, and generates the 1st class and/or the 2nd class amino group react, or make water react to this resultant further, and are obtained. Said 2 component-type adhesives characterized by being polyurethane system resin which has a radical, the 1st class, and/or the 2nd class amino group which react with water and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group.

[Claim 3] Two component-type adhesives according to claim 1 or 2 said whose isocyanate radical content prepolymer is an isocyanate radical content urethane prepolymer which the organic poly isocyanate and macromolecule polyol are made to react on conditions that an isocyanate radical is superfluous, to a hydroxyl group, and is obtained.

[Claim 4] It is the adhesion method of making the 2nd base material in which a curing agent layer which consists of the 1st base material in which a base resin layer which consists of polyurethane system resin was formed on the surface, and a poly isocyanate compound was formed on the surface coming to contact so that a base resin layer and a curing agent layer may counter. Make a compound and an isocyanate radical content prepolymer which have a radical and an active hydrogen radical on which said polyurethane system resin reacts to with water, and generates the 1st class and/or the 2nd class amino group react, or make water react to this resultant further, and are obtained. Said adhesion method characterized by being polyurethane system resin which has a radical, the 1st class, and/or the 2nd class amino group which react with water and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group.

[Claim 5] It is the adhesion method of making the 2nd base material in which a curing agent layer which consists of the 1st base material in which a base resin layer which consists of polyurethane system resin and cross-linking silyl radical content resin was formed on the surface, and a poly isocyanate compound was formed on the surface coming to contact so that a base resin layer and a curing agent layer may counter. Make a compound and an isocyanate radical content prepolymer which have a radical and an active hydrogen radical on which said polyurethane system resin reacts to with water, and generates the 1st class and/or the 2nd class amino group react, or make water react to this resultant further, and are obtained. Said adhesion method characterized by being polyurethane system resin which has a radical, the 1st class, and/or the 2nd class amino group which react with water and generate the 1st class

and/or the 2nd class amino group.

[Claim 6] An adhesion method according to claim 4 or 5 that said isocyanate radical content prepolymer is an isocyanate radical content urethane prepolymer which the organic poly isocyanate and macromolecule polyol are made to react on conditions that an isocyanate radical is superfluous, to a hydroxyl group, and is obtained.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to 2 component-type adhesives suitable for the high-speed adhesion in the Rhine production at a room temperature which do not contain a solvent, and the adhesion method using this.

## [0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the production line of a high speed including the production process which pastes up various boards and members, such as a steel plate, a slate plate, a woody board, and a plastic sheet, the quick-drying bond (adhesives) of a synthetic-rubber system which dissolved chloroprene rubber etc. in the solvent is used, for example. Various 2 liquid type polyurethane adhesives which use isocyanate radical content polyurethane system resin as base resin, and, on the other hand, use a low-molecular amino-group content compound as a curing agent are also known.

## [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since organic solvents, such as toluene, are contained so much, there is a possibility of stripping of the organic solvent being carried out to perimeter environment in the case of desiccation, and polluting atmospheric air, and inflicting a health hazard on an operator etc. in said, conventionally well-known synthetic-rubber system adhesives. Moreover, said 2 liquid type polyurethane adhesive has the slow manifestation of adhesive strength to adhesion at the room temperature in a high-speed production line, and the amine of low molecular weight has problems, like toxicity is high.

[0004] By contacting base resin and a curing agent, this invention discovers adhesive strength promptly and aims at it having been suitable for the adhesion in the Rhine production of the high speed in ordinary temperature, and offering 2 component-type adhesives which do not produce an environmental problem, and the adhesion method using this.

## [0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said purpose, this invention is 2 component-type adhesives which consist of a poly isocyanate compound as polyurethane system resin and a curing agent as base resin. Make a compound and an isocyanate radical content prepolymer which have a radical and an active hydrogen radical on which said polyurethane system resin reacts to with water, and generates the 1st class and/or the 2nd class amino group react, or make water react to this resultant further, and are obtained. They are said 2 component-type adhesives characterized by being polyurethane system resin which has a radical, the 1st class, and/or the 2nd class amino group which react with water and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group.

[0006] This invention is 2 component-type adhesives which consist of a poly isocyanate compound as base resin as polyurethane system resin and cross-linking silyl radical content resin, and a curing agent. Make a compound and an isocyanate radical content prepolymer which have a radical and an active hydrogen radical on which said polyurethane system resin reacts to with water, and generates the 1st class and/or the 2nd class amino group react, or make water react to this resultant further, and are obtained. They are said 2 component-type adhesives

characterized by being polyurethane system resin which has a radical, the 1st class, and/or the 2nd class amino group which react with water and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group.

[0007] This invention is the two aforementioned component-type each adhesives said whose isocyanate radical content prepolymer is an isocyanate radical content urethane prepolymer which the organic poly isocyanate and macromolecule polyol are made to react on conditions that an isocyanate radical is superfluous, to a hydroxyl group, and is obtained.

[0008] This invention is the adhesion method of making the 2nd base material in which a curing agent layer which consists of the 1st base material in which a base resin layer which consists of polyurethane system resin was formed on the surface, and a poly isocyanate compound was formed on the surface coming to contact so that a base resin layer and a curing agent layer may counter. Said polyurethane system resin Make a compound and an isocyanate radical content prepolymer which have a radical and an active hydrogen radical which react with water and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group react, or make water react to this resultant further, and are obtained. It is said adhesion method characterized by being polyurethane system resin which has a radical, the 1st class, and/or the 2nd class amino group which react with water and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group.

[0009] This invention is the adhesion method of making the 2nd base material in which a curing agent layer which consists of the 1st base material in which a base resin layer which consists of polyurethane system resin and cross-linking silyl radical content resin was formed on the surface, and a poly isocyanate compound was formed on the surface coming to contact so that a base resin layer and a curing agent layer may counter. Make a compound and an isocyanate radical content prepolymer which have a radical and an active hydrogen radical on which said polyurethane system resin reacts to with water, and generates the 1st class and/or the 2nd class amino group react, or make water react to this resultant further, and are obtained. It is said adhesion method characterized by being polyurethane system resin which has a radical, the 1st class, and/or the 2nd class amino group which react with water and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group.

[0010] Moreover, this invention is each aforementioned adhesion method that said isocyanate radical content prepolymer is an isocyanate radical content urethane prepolymer which the organic poly isocyanate and macromolecule polyol are made to react on conditions that an isocyanate radical is superfluous, to a hydroxyl group, and is obtained.

[0011]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below. Specifically, the compound which has the radical and active hydrogen radical which react with the water for manufacturing the polyurethane system resin which is base resin in this invention, and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group can illustrate suitably the ketimine compound of the compound which has the 1st class and/or the 2nd class amino group, and an active hydrogen radical, an enamine compound, an aldimine compound, or the mixture of such arbitration from points, such as the ease of raw material acquisition, and reactivity with water. These ketimine compounds, an enamine compound, and an aldimine compound can be obtained by dehydration with the 1st class and/or the 2nd class amino group of a compound which have the carbonyl group (the keto radical, aldehyde group), the 1st class and/or the 2nd class amino group, and active hydrogen radical of ketones and ARUDEHIODO, respectively. This active hydrogen radical is isocyanate radicals, such as the 1st class amino group, the 2nd class amino group, a hydroxyl group, and a sulphydryl group, and a radical which reacts.

[0012] As a compound which has the 1st class and/or the 2nd class amino group, and an active hydrogen radical, polyamine, the poly amino silane, amino alcohol, an amino thiol, etc. are mentioned, and these are independent, or can mix and use two or more sorts. As polyamine, an ethylenediamine, phenylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, methylamino propylamine, 3, and 3'-diamino dipropyl amine is mentioned, for example. The polyamine which has the 1st class amino group which is easy to manufacture using the reactant difference of a carbonyl group, and the 1st class amino group and the 2nd class amino group, and the 2nd class amino group among these is desirable. As a poly amino silane, N-beta-aminoethyl-gamma-

aminopropyl trimethoxysilane and N-beta-aminoethyl-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane are mentioned, for example. As amino alcohol, monoethanolamine and diethanolamine are mentioned, for example. As an amino thiol, beta-mercaptopropylamine, beta-mercaptopropylamine, and gamma-mercaptopropylamine are mentioned, for example.

[0013] As ketones, beta-dicarbonyl compounds, such as annular ketones, such as aromatic ketone, such as aliphatic series ketones, such as a methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone, methyl isobutyl ketone, 2-pentanone, 3-pentanone, 2-hexanone, 4-methyl-2-pentanone, 2-heptanone, 4-heptanone, diisopropyl ketone, and diisobutyl ketone, propiophenone, and a benzophenone, cyclopentanone, a cyclohexanone, and methylcyclohexanone, and an ethyl acetoacetate, or the mixture of such arbitration is mentioned, for example. Especially aliphatic series ketones are [ among these ] desirable. As aldehydes, the mixture of a butyraldehyde, isobutyraldehyde, hexyl aldehydes, or such arbitration is mentioned, for example.

[0014] The isocyanate radical content prepolymer for manufacturing the polyurethane system resin in this invention makes a chain elongation agent react on the conditions that an isocyanate radical is superfluous, to an active hydrogen radical with the organic poly isocyanate and macromolecule polyol further by the case, and it is obtained, and this is independent, or can mix and use two or more sorts.

[0015] As organic poly isocyanate, for example Phenylene diisocyanate, Diphenyl diisocyanate, naphthalene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate (MDI), Aromatic series diisocyanate, such as tolylene diisocyanate (TDI) and diphenyl ether diisocyanate, Aroma aliphatic series diisocyanate, such as xylylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Aliphatic series diisocyanate, such as pentamethylene diisocyanate, propylene diisocyanate, and butylene diisocyanate, Organic diisocyanate, such as alicycle group diisocyanate, such as cyclohexane diisocyanate, methylenebis (cyclohexyl isocyanate), and isophorone diisocyanate, is desirable. Moreover, the so-called denaturation isocyanates, such as the adduct denaturation object of these organic diisocyanate, a buret denaturation object, an isocyanurate denaturation object, an uretonimine denaturation object, an urethodione denaturation object, and a carbodiimide denaturation object, can also be used. Furthermore, the poly isocyanate called so-called polymeric objects, such as polyphenylene polymethylene poly isocyanate and KURUDO toluene poly isocyanate, can also be used. These are independent, or can mix and use two or more sorts. Aromatic series diisocyanate is desirable and MDI and TDI are [ among these ] still more desirable.

[0016] As macromolecule polyol, polyester polyol, polyester amide polyol, polyether polyol, polyether ester polyol, polycarbonate polyol, acrylic polyol, etc. are mentioned, and these are independent, or can mix and use two or more sorts. Among these, polyether polyol is desirable. These have 500 or more number average molecular weight and also the desirable thing of 2000-30000 from the goodness of the workability of the adhesives obtained, and the goodness of bond strength manifestation nature. As polyester polyol and polyester amide polyol For example, dicarboxylic acid, such as a well-known succinic acid, an adipic acid, and a terephthalic acid, those acid ester, an acid anhydride, etc., Ethylene glycol, a propanediol, butanediol, pentanediol, Hexandiol, neopentyl glycol, trimethylol propane, Low-molecular polyols, such as ethyleneoxide of a glycerol, a KUODO roll, or bisphenol A, or a propylene oxide addition product, Or the compound obtained by independence, such as amino alcohol, such as low-molecular polyamine, such as ethylenediamine and diethylenetriamine, and monoethanolamine, or the dehydration condensation reaction with such mixture is mentioned. Furthermore, the lactone system polyester polyol obtained by the cleavage polymerization of cyclic-ester (namely, lactone) monomers, such as epsilon-caprolactone, is mentioned. As polyether polyol, polyoxyethylene polyol, polyoxypropylene polyol, etc. are mentioned, for example. As polyether ester polyol, the compound manufactured from the aforementioned polyether polyol, the aforementioned dicarboxylic acid, acid ester, an acid anhydride, etc. is mentioned, for example. As polycarbonate polyol, the compound obtained from a reaction with the low-molecular polyol and diethyl carbonate which are used for manufacture of the aforementioned polyester polyol, diphenyl carbonate, etc. is mentioned, for example. As acrylic polyol, for example Acrylic-acid 2-hydroxyethyl, Acrylic-acid hydroxypropyl, methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, The monomer of the

methacrylic-acid system compound containing the monomer and/or hydroxyl group containing hydroxyl groups, such as methacrylic-acid hydroxypropyl, of an acrylic-acid system compound (a case -- further -- one or more sorts of ethylene nature unsaturated compounds other than these) what is made to react to existence of a radical polymerization initiator or un-existing, and the bottom of existence of a solvent or un-existing by the method of well-known radical polymerizations, such as a batch type polymerization or a continuation polymerization, and is obtained is mentioned. Moreover, a with a number average molecular weight of 500 or more which generally contains a well-known active hydrogen radical in polyurethane industry epoxy resin, polyamide resin, polyester resin, etc. are mentioned.

[0017] As a chain elongation agent, with a molecular weight of less than 500 things or such mixture are suitably illustrated among the low-molecular polyol and low-molecular polyamine which are used for composition of the aforementioned polyester polyol, and amino alcohol.

[0018] Well-known urethane-ized catalysts, such as organic amines, such as organometallic compounds, such as a dibutyl tin JIRAU rate and a dioctyl tin JIRAU rate, triethylenediamine, triethylamine, and tree n butylamine, and a salt of those, can be used for composition of an isocyanate radical content prepolymer.

[0019] An isocyanate radical content prepolymer can compound two-shot either an one-shot process or the method. the equivalent ratio of the isocyanate radical / active hydrogen radical of the isocyanate radical of the organic poly isocyanate, and the active hydrogen radical of macromolecule polyol (it is a chain elongation agent further by the case) -- 1.1-5.0 -- desirable -- further -- 1.5-2.5 are desirable. Thus, as for especially the isocyanate radical content of the isocyanate radical content prepolymer obtained, it is desirable that it is 0.3 - 5 % of the weight further 0.3 to 10% of the weight 0.3 to 20% of the weight. When an isocyanate radical content is less than 0.3 % of the weight, molecular weight becomes large too much, viscosity increases, and workability falls. Moreover, since there are few points in resin constructing a bridge, sufficient adhesive property is not acquired. When an isocyanate radical content exceeds 20 % of the weight, the molecular weight of resin becomes small too much, and it is hard coming to be discovered of bond strength.

[0020] The compound which has the radical and active hydrogen radical which the polyurethane system resin in this invention reacts with the aforementioned water, and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group, and said isocyanate radical content prepolymer or [ that the equivalent ratio of an active hydrogen radical / isocyanate radical makes it react suitably in 0.8 - 1.2/1.0 and further 0.9 - 1.1/1.0 ] -- or the radical which water is made to react to this product further, and generates the 1st class and/or the 2nd class amino group -- a part -- or it can be made to be all able to decompose and can obtain. Thus, the polyurethane system resin which is obtained and which has the radical which reacts with water and generates the 1st class and/or the 2nd class amino group The radical which generates the 1st class and/or the 2nd class amino group with moisture decomposes, and the 1st class and/or the 2nd class amino group are generated. First, subsequently These the 1st class and/or the 2nd class amino groups that were generated react with the isocyanate radical of the poly isocyanate compound as a curing agent (it mentions later), and discover an adhesive property. Moreover, the polyurethane system resin which has the radical, the 1st class, and/or the 2nd class amino group which react with water and generate the 1st class and/or the 2nd class amino group similarly The radical which generates the 1st class and/or the 2nd class amino group with moisture decomposes, and the 1st class and/or the 2nd class amino group are generated. First, subsequently The 1st class and/or the 2nd class amino group which existed in these the 1st class and/or the 2nd class amino groups that were generated, and polyurethane system resin react with the poly isocyanate compound together, and discover an adhesive property. Furthermore, similarly, the 1st class and/or the 2nd class amino group react with the poly isocyanate compound, and the polyurethane system resin which has the 1st class and/or the 2nd class amino group discovers an adhesive property.

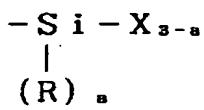
[0021] The polyurethane system resin used by this invention has the feature in it being polyurethane system resin of the amount of macromolecules, since it is the amount of macromolecules, when it contacts it to the poly isocyanate compound as a curing agent

mentioned later and it is made to react, even if a reaction is the middle, reinforcement is discovered, and bond strength discovers it to the inside of a short time. As for the number average molecular weight of polyurethane system resin, it is desirable that it is 1000-30000, and also 3000-20000. If the manifestation nature of bond strength worsens that number average molecular weight is less than 1000 and 30000 is exceeded, viscosity increases, workability falls, and since there are few points in resin constructing a bridge, sufficient adhesive property will not be acquired.

[0022] The cross-linking silyl radical content resin in this invention is resin which constructs a bridge by reacting with moisture(water) and forming siloxane association, and forms a rubber-like hardened material and which contains one or more silyl radicals in intramolecular. When contacting the layer of the aforementioned polyurethane system resin, and the layer of the polyisocyanate compound as a curing agent (it mentions later), it is used in order to prevent the fall of the bond strength by poor hardening of the portion which did not contact. This resin is also independent, or can mix and use two or more sorts. As such cross-linking silyl radical content resin, what is indicated in JP,52-73998,A, JP,55-9669,A, JP,59-122541,A, JP,60-6747,A, JP,61-233043,A, JP,63-112642,A, JP,3-79627,A, JP,4-283259,A, JP,5-70531,A, JP,5-287186,A, JP,11-80571,A, JP,11-116763,A, and JP,11-130931,A can be mentioned, for example. Specifically as cross-linking silyl radical content resin in this invention, the polyoxyalkylene polymer containing one or more cross-linking silyl radicals with which the principal chain may contain the ORGANO siloxane, respectively, a vinyl denaturation polyoxyalkylene polymer, polyurethane, a vinyl system polymer, a polyester polymer, an acrylic ester polymer, methacrylic acid ester polymers, these copolymers, etc. are mentioned to intramolecular. As for a cross-linking silyl radical, it is desirable that 1-5 pieces are contained in intramolecular from points, such as a sealing material's hardenability and physical properties after hardening. Furthermore, as for a cross-linking silyl radical, what is shown by the following general formula which is easy to construct a bridge and is easy to manufacture is desirable.

[0023]

[Formula 1]



(Among a formula, it is a hydrocarbon group, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl radical of R of carbon numbers 7-20 is desirable, and its methyl group is the most desirable.) The reactant radical shown by X may be a radical chosen from a halogen atom, a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, an acyloxy radical, a KETOKISHI mate radical, an amide group, an acid-amide radical, a sulphydryl group, an alkenyloxy radical, and an amino oxy-radical, and when X is plurality, X may be a radical which is different even if it was the same radical. Among these, the alkoxy group of X is desirable and its methoxy group is the most desirable. a is the integer of 0, 1, or 2, and 1 is the most desirable.

[0024] The principal chain of cross-linking silyl radical content resin has the polyoxyalkylene polymer which may contain the ORGANO siloxane from the point of physical properties, such as a \*\*\* adhesive property after hardening, and a modulus, polyurethane, and/or a desirable vinyl denaturation polyoxyalkylene polymer, and the polyurethane and the polyoxypropylene polymer which may contain the ORGANO siloxane, an acrylic denaturation polyoxypropylene polymer, and/or its methacrylic denaturation polyoxypropylene polymer are still more desirable.

[0025] Since the viscosity before hardening is low, the narrow thing of molecular weight distribution tends to deal with especially the number average molecular weight of cross-linking silyl radical content resin, and rubber elasticity physical properties, such as bond strength after hardening and elongation, are [ 1000 or more ] suitable for it at 6000-30000.

[0026] In the adhesives of this invention, when base resin contains cross-linking silyl radical content resin in addition to polyurethane system resin, as for the loadings of cross-linking silyl

radical content resin, it is desirable to blend in the range which does not exceed the 1000 weight sections to the polyurethane system resin 100 weight section.

[0027] One sort or two sorts or more of mixture of the organic poly isocyanate which is the manufacture raw materials of the isocyanate radical content prepolymer for manufacturing the aforementioned polyurethane system resin as a poly isocyanate compound which is a curing agent in this invention is illustrated suitably. Moreover, to an active hydrogen radical, an isocyanate radical is superfluous and the poly isocyanate radical content compound reacted and obtained can also use said organic poly isocyanate and low-molecular polyols, such as propylene glycol, trimethylol propane, and GURISEN. A point liquefied about the manifestation nature and the room temperature of bond strength among these especially to polyphenylene polymethylene poly isocyanate (poly MEKKU MDI) is desirable.

[0028] In this invention, the operating rate (mole ratio) of base resin and a curing agent has a desirable range used as an isocyanate radical / active hydrogen radical =0.5-100/1, and further 5 - 30/1.

[0029] Various additives, such as a bridge formation catalyst, antioxidants (a hindered amine system, hindered phenol system, etc.), a coupling agent, various inorganic fillers and an organic filler, a thixotropy agent, a conservation stability amelioration agent, a plasticizer, and a coloring agent, can be blended with 2 component-type adhesives of this invention. If coupling agents, such as gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, and gamma-glycidoxypropylmethyldioxysilane, are blended especially, since bond strength can be raised further, it is desirable. Although these additives can be blended with either or the both sides by the side of base resin and a curing agent, it is desirable to blend with a base resin side from the point of workability.

[0030] It is the method of making it contacting so that the adhesion method of this invention may make [ spreading ] base resin first the adhesion surface of the 1st base material, may form a base resin layer, a curing agent may be made [ spreading ] the adhesion surface of the 2nd base material, a curing agent layer may be formed and a base resin layer and curing agent layer may subsequently counter both base materials mutually, carrying out reaction hardening, and pasting up two base materials for a short time. In the production line of a factory, the method of this invention forms a base resin layer and a curing agent layer in each surface of boards, such as a steel plate, a slate plate, a woody board, and a plastic sheet, and a member separately, and is suitable for the high-speed adhesion which an adhesion side (the field of a base resin layer and field of a curing agent layer) is made to counter at a room temperature with a roll, and is made to press. Before carrying out contact adhesion so that each layer may counter after forming a base resin layer and a curing agent layer in each base material, respectively, the production process (open time) which exposes the time amount of arbitration and the surface of each layer to the moisture in atmospheric air may be put in, and it is not necessary to put in. You may exceed 30 minutes, although a short time for less than 30 minutes is enough as an open time.

[0031] Furthermore, since 2 component-type adhesives of this invention can be applied and pasted up on an indoor temperature and humidity conditions, there is a point which does not need to use special heating apparatus etc., but since adhesion is made to accelerate more, heating and humidification can also be carried out if needed. moreover -- as the concrete method of application -- trowels, such as a comb plate, -- there is a method that the method of applying using a kind, a spatula, a roll coater, etc. or the method of applying to the shape of a bead and punctiform using a nozzle, the method of carrying out a spray coating cloth, etc. are conventionally well-known.

[0032]

[Example] Hereafter, an example etc. explains this invention to details further.

[Composition of an isocyanate radical content urethane prepolymer]

a synthetic example -- the reaction container to which equipment, the agitator, the thermometer, the N2 seal pipe, and the condensator were attached 1 \*\*\*\* -- polyoxypropylene glycol (PP-4000, Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, number of functional groups = 2.0, number-average-molecular-weight = 4000, hydroxyl value 28 mgKOH/g) 916.2g, tolylene

diisocyanate (TDI) (T-100, product made from Japanese Polyurethane Industry) 86.0g, and dibutyl tin JIRAU rate 0.36g -- adding -- the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and 80 degrees C -- 2 hours -- stirring. It was made to react. the time of measuring the isocyanate radical (NCO) content in the middle of a reaction by titration, and reduction of a NCO content stopping -- a reaction -- ending -- 2.22 % of the weight of theoretical NCO contents, 2.11 % of the weight of observation NCO contents, and number-average-molecular-weight = -- about 4000, and viscosity 4,650 mPa-s / isocyanate radical content urethane prepolymer IUP-1 [ 25-degree C ] were compounded.

[0033] Polyoxypropylene glycol (PML-4010, Asahi Glass Co., Ltd. make, number of functional groups = 2.0, number-average-molecular-weight = 10,000, hydroxyl value 11 mgKOH/g) 967.4g, TDI(T-100, product made from Japanese Polyurethane Industry)38.3g, and dibutyl tin JIRAU rate 0.36g are added, and it stirred in the reaction container to which synthetic example 2 heating apparatus, the agitator, the thermometer, the N2 seal pipe, and the condensator were attached for 2 hours, and was made to react to it at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. the time of measuring the NCO content in the middle of a reaction by titration, and reduction of a NCO content stopping -- a reaction -- ending -- 1.03 % of the weight of theoretical NCO contents, 0.93 % of the weight of observation NCO contents, and number-average-molecular-weight = -- about 9000, and viscosity 16,300 mPa-s / isocyanate radical content urethane prepolymer IUP-2 [ 25-degree C ] were compounded.

[0034] [Composition of a ketimine compound]

After putting 196.8g of 3 and 3'-diamino dipropyl amines into synthetic example 3 heating apparatus and a stirring container with an ester pipe, 390.6g of methyl isobutyl ketone was added stirring. After adding toluene 104g further into this, it warmed, stirring was continued at 110-150 degrees C for 3 hours, and 51.5g of water was dehydrated with the ester pipe. Subsequently, it decompressed, superfluous methyl isobutyl ketone and toluene were removed, and the ketimine compound of a 3 and 3'-diamino dipropyl amine was obtained. This ketimine compound was a translucent liquid in ordinary temperature.

[0035] [Composition of polyurethane system resin]

Isocyanate radical content urethane prepolymer IUP-1 obtained in the synthetic example 1 in the same reaction container as the example 1 of synthetic example 4 composition The 148.8 g ketimine compound obtained in 1002.56 g and the synthetic example 3 is added, and it stirs for 5 minutes at 30-40 degrees C. Theory, 0.00 % of the weight of observation NCO contents, number average molecular weight = about 4600, and viscosity 16,900 mPa-s / polyurethane (ketimine radical content) system resin PU-1 [ 25-degree C ] were compounded.

[0036] Isocyanate radical content urethane prepolymer IUP-2 obtained in the synthetic example 2 in the same reaction container as the example 1 of synthetic example 5 composition The 65.8 g ketimine compound obtained in 1006.06 g and the synthetic example 3 is added, and it stirs for 5 minutes at 30-40 degrees C. Theory, 0.00 % of the weight of observation NCO contents, number average molecular weight = about 9600, and viscosity 42,000 mPa-s / polyurethane (ketimine radical content) system resin PU-2 [ 25-degree C ] were compounded.

[0037] Isocyanate radical content urethane prepolymer IUP-2 obtained in the synthetic example 2 in the same reaction container as the example 1 of synthetic example 6 composition The 65.8 g ketimine compound obtained in 1006.06 g and the synthetic example 3 was added, it stirred for 5 minutes at 30-40 degrees C, and theory, 0.00 % of the weight of observation NCO contents, viscosity 42,000 mPa-s / 25-degree C polyurethane (ketimine radical content) system resin (PU-2) was compounded. subsequently, the inside of this -- 8.0g of water -- in addition, 80 degrees C -- 1 hour -- stirring -- number-average-molecular-weight = -- about 9300, and viscosity 360,000 mPa-s / amino-group (ketimine radical is not contained) content polyurethane system resin PU-3 [ 25-degree C ] were compounded.

[0038] As one to examples 1-4 and example of comparison 3 base resin Polyurethane system resin PU-1, 2 and 3, the equivalent mixture of polyurethane system resin PU-2 and a cross-linking silyl radical content polyoxypropylene polymer (ES-S3630, Asahi Glass Co., Ltd. make), The equivalent mixture of a 3 and 3'-diamino dipropyl amine or 3, and 3'-diamino dipropyl amine and a cross-linking silyl radical content polyoxypropylene polymer (ES-S3630, Asahi Glass Co.,

Ltd. make), It considered as 2 component-type adhesives, using a polymeric MDI (MR-200, product made from Japanese Polyurethane Industry) as a curing agent. Moreover, chloroprene rubber adhesive (the quick-drying bond G10, the Konishi make, about 25 % of the weight content toluene solution of chloroprene rubber) was used as 1 component-type adhesives. The adhesion test was performed as follows using these adhesives. In the case of examples 1-4 and the examples 1 and 2 of a comparison, it is base resin to surface partial 70mmx60mm of a 70mmx70mmx5mm slate plate Coverage abbreviation 2g/42cm<sup>2</sup> It applied with the comb plate (the height of thread of 1mm, gap of 4mm) so that it might become, and the spreading surface was exposed to the moisture in atmospheric air for 30 minutes at the room temperature (henceforth for [ open time ] 30 minutes). on the other hand -- surface partial 70mmx60mm of three 70mmx70mmx0.8mm gal BANIUMU steel plates -- a curing agent -- respectively -- coverage 0.05 [ about ] -- g/42cm<sup>2</sup> and about 0.15 -- g/42cm<sup>2</sup> and about 0.30 -- g/42cm<sup>2</sup> It applied by the brush so that it might become, and for [ open time ] 30 minutes was taken for each spreading surface at the room temperature. the case of the example 3 of a comparison -- the above -- the same -- carrying out -- both the surfaces of a slate plate and a cull BANIUMU steel plate -- respectively -- chloroprene rubber adhesive -- coverage 2 [ about ] -- g/42cm<sup>2</sup> coverage 0.05 [ about ] -- g/42cm<sup>2</sup> and about 0.15 -- g/42cm<sup>2</sup> and about 0.30 -- g/42cm<sup>2</sup> It applied so that it might become, and it dried for 30 minutes at the room temperature. Next, the base resin spreading side of a slate plate and the curing agent spreading side of a gal BANIUMU steel plate are contacted, and it is pressing force 0.6 N/cm<sup>2</sup>. After stretching for 120 seconds at a room temperature, the press was solved, and shearing bonding strength was immediately measured with the tension tester (tension speed: 100 mm/min). (JIS K6850 conformity) These results are collectively shown in tables 1 and 2.

[0039]

[A table 1]

	実施例			
	1	2	3	4
スレート板への主剤の塗布量 (g/42cm <sup>2</sup> )				
ポリウレタン系樹脂 PU-1	2			
PU-2		2		
PU-3			2	
架橋性シリル基含有ポリオキシプロピレン重合体 ES-S3630				1
ガルバニウム板への硬化剤の塗布量 (g/42cm <sup>2</sup> )				
ポリイソシアネート硬化剤MR-200	0.05	0.15	0.30	0.05
	0.05	0.15	0.30	0.15
	0.15	0.30	0.30	0.30
引張りせん断接着強さ (N/42cm <sup>2</sup> )	38.5	97.5	81.8	43.0
	168	91.5	46.8	211
	91.5	46.8	211	126.4
	46.8	211	126.4	32.8
	211	126.4	32.8	78.5
	126.4	32.8	78.5	57.3

[0040]

[A table 2]

	比較例					
	1	2	3			
スレート板への主剤の塗布量 (g/42cm <sup>2</sup> ) 架橋性シリル基含有ポリオキシプロピレン重合体 ES-S3830 3, 3'-ジアミノジプロピルアミン クロロブレンゴム G10	2	1	1		2	
ガルバニウム板への硬化剤の塗布量 (g/42cm <sup>2</sup> ) ポリイソシアネート硬化剤 MR-200 クロロブレンゴム G10	0.05	0.15	0.30	0.05	0.15	0.30
引張りせん断接着強さ (N/42cm <sup>2</sup> )	測定不能	0.9	1.2	測定不能	37.2	27.3
					18.3	

[0041]

[Effect of the Invention] Since the solvent (organic) is not included, by not producing an environmental problem and moreover contacting base resin and a curing agent, 2 component-type adhesives of this invention discover adhesive strength promptly, and are suitable for the adhesion in the Rhine production of the high speed in ordinary temperature, as explained above. Moreover, since the base resin and the curing agent in this invention can be stably saved at a room temperature for a long time, respectively, handling is easy, and after applying base resin to adherend, it does not almost have risk of reproducing the 1st class and/or amino group which have been combined with resin, and producing dermopathies, such as a rash, with the moisture in air etc., since it is the amount of macromolecules. Furthermore, since this the 1st class and/or the 2nd class amino group that were reproduced have the very large reaction rate with the polyisocyanate curing agent, there is little fluctuation of the adhesive strength by change of the coverage ratio of base resin and a curing agent. These effects are further promoted by using together cross-linking silyl radical content resin to polyurethane system resin as base resin.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-235067

(P 2002-235067 A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int. C1.7  
C 09 J 175/04  
5/04  
183/00  
// C 08 G 18/10

識別記号

F I  
C 09 J 175/04  
5/04  
183/00  
C 08 G 18/10

テ-マコ-ド (参考)  
4J034  
4J040

審査請求 有 請求項の数 6

○ L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-32380 (P2001-32380)

(22) 出願日 平成13年2月8日 (2001.2.8)

(71) 出願人 000103541  
オート化学工業株式会社  
東京都港区西新橋2丁目23番1号  
(72) 発明者 森田 栄一  
茨城県新治郡千代田町上稻吉2044番地6号  
オート化学工業株式会社技術研究所内  
(72) 発明者 守屋 雅博  
茨城県新治郡千代田町上稻吉2044番地6号  
オート化学工業株式会社技術研究所内  
(74) 代理人 100092314  
弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二成分型接着剤及びこれを用いた接着方法

(57) 【要約】

【課題】 主剤と硬化剤を接触させることにより速やかに接着力を発現し、常温での高速のライン生産における接着に適した、かつ、環境問題を生じない二成分型接着剤、及びこれを用いた接着方法を提供する。

【解決手段】 主剤としてポリウレタン系樹脂及び場合により架橋性シリル基含有樹脂と硬化剤としてポリイソシアネート化合物とからなる二成分型接着剤、及びこれを用いた接着方法である。ポリウレタン系樹脂は、水と反応して第1級及び/又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物とイソシアネート基含有プレポリマーとを反応させるか或いはこの反応生成物に更に水を反応させて得られる、水と反応して第1級及び/又は第2級アミノ基を生成する基及び/又は第1級及び/又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主剤としてポリウレタン系樹脂と硬化剤としてポリイソシアネート化合物とからなる二成分型接着剤であって、

前記ポリウレタン系樹脂が、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物とイソシアネート基含有プレポリマーとを反応させるか或いはこの反応生成物に更に水を反応させて得られる、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び／又は第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂であること、を特徴とする前記二成分型接着剤。

【請求項2】 主剤としてポリウレタン系樹脂及び架橋性シリル基含有樹脂と硬化剤としてポリイソシアネート化合物とからなる二成分型接着剤であって、

前記ポリウレタン系樹脂が、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物とイソシアネート基含有プレポリマーとを反応させるか或いはこの反応生成物に更に水を反応させて得られる、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び／又は第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂であること、を特徴とする前記二成分型接着剤。

【請求項3】 前記イソシアネート基含有プレポリマーが、有機ポリイソシアネートと高分子ポリオールとを、水酸基に対してイソシアネート基過剰の条件で反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーである、請求項1又は2に記載の二成分型接着剤。

【請求項4】 ポリウレタン系樹脂からなる主剤層を表面に形成した第1の基材とポリイソシアネート化合物からなる硬化剤層を表面に形成した第2の基材とを主剤層と硬化剤層が対向するように接触させてなる接着方法であって、

前記ポリウレタン系樹脂が、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物とイソシアネート基含有プレポリマーとを反応させるか或いはこの反応生成物に更に水を反応させて得られる、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び／又は第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂であること、を特徴とする前記接着方法。

【請求項5】 ポリウレタン系樹脂及び架橋性シリル基含有樹脂からなる主剤層を表面に形成した第1の基材とポリイソシアネート化合物からなる硬化剤層を表面に形成した第2の基材とを主剤層と硬化剤層が対向するように接触させてなる接着方法であって、

前記ポリウレタン系樹脂が、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物とイソシアネート基含有プレポリマーとを反応させるか或いはこの反応生成物に更に水を反応させて得

られる、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び／又は第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂であること、を特徴とする前記接着方法。

【請求項6】 前記イソシアネート基含有プレポリマーが、有機ポリイソシアネートと高分子ポリオールとを、水酸基に対してイソシアネート基過剰の条件で反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーである、請求項4又は5に記載の接着方法。

## 10 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、室温でのライン生産における高速接着に適した、溶剤を含まない二成分型接着剤、及びこれを用いた接着方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、鋼板、スレート板、木質板、プラスチック板などの各種ボードや部材を接着する工程を含む高速の生産ラインにおいては、例えば、クロロブレンゴムなどを溶剤に溶解した合成ゴム系の速乾性ボンド

20 (接着剤) が使用されている。一方、イソシアネート基含有ポリウレタン系樹脂を主剤とし、低分子のアミノ基含有化合物を硬化剤とする二液型のポリウレタン系接着剤も種々知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記従来公知の合成ゴム系接着剤には、トルエンなどの有機溶剤が多量に含まれているため、乾燥の際に有機溶剤が周囲環境に放散されて、大気を汚染し、また、作業者などに健康被害を与えるおそれがある。また、前記二液型ポリウレタン系接着剤は、高速の生産ラインにおける室温での接着には、接着力の発現が遅く、かつ低分子量のアミンは毒性が高い等の問題がある。

30 【0004】 本発明は、主剤と硬化剤を接触させることにより速やかに接着力を発現し、常温での高速のライン生産における接着に適した、かつ、環境問題を生じない二成分型接着剤、及びこれを用いた接着方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため40 に、本発明は、主剤としてポリウレタン系樹脂と硬化剤としてポリイソシアネート化合物とからなる二成分型接着剤であって、前記ポリウレタン系樹脂が、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物とイソシアネート基含有プレポリマーとを反応させるか或いはこの反応生成物に更に水を反応させて得られる、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び／又は第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂であること、を特徴とする前記二成分型接着剤である。

50 【0006】 本発明は、主剤としてポリウレタン系樹脂

及び架橋性シリル基含有樹脂と硬化剤としてポリイソシアネート化合物とからなる二成分型接着剤であって、前記ポリウレタン系樹脂が、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物とイソシアネート基含有プレポリマーとを反応させるか或いはこの反応生成物に更に水を反応させて得られる、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び／又は第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂であること、を特徴とする前記二成分型接着剤である。

【0007】本発明は、前記イソシアネート基含有プレポリマーが、有機ポリイソシアネートと高分子ポリオールとを、水酸基に対してイソシアネート基過剰の条件で反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーである、前記の各二成分型接着剤である。

【0008】本発明は、ポリウレタン系樹脂からなる主剤層を表面に形成した第1の基材とポリイソシアネート化合物からなる硬化剤層を表面に形成した第2の基材とを主剤層と硬化剤層が対向するように接触させてなる接着方法であって、前記ポリウレタン系樹脂が、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物とイソシアネート基含有プレポリマーとを反応させるか或いはこの反応生成物に更に水を反応させて得られる、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び／又は第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂であること、を特徴とする前記接着方法である。

【0009】本発明は、ポリウレタン系樹脂及び架橋性シリル基含有樹脂からなる主剤層を表面に形成した第1の基材とポリイソシアネート化合物からなる硬化剤層を表面に形成した第2の基材とを主剤層と硬化剤層が対向するように接触させてなる接着方法であって、前記ポリウレタン系樹脂が、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物とイソシアネート基含有プレポリマーとを反応させるか或いはこの反応生成物に更に水を反応させて得られる、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び／又は第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂であること、を特徴とする前記接着方法である。

【0010】また本発明は、前記イソシアネート基含有プレポリマーが、有機ポリイソシアネートと高分子ポリオールとを、水酸基に対してイソシアネート基過剰の条件で反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーである、前記の各接着方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。本発明における主剤であるポリウレタン系樹脂を製造するための、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基及び活性水素基を有する化合物は、具体

的には、原料入手の容易性、水との反応性などの点から、第1級及び／又は第2級アミノ基及び活性水素基を有する化合物のケチミン化合物、エナミン化合物、アルジミン化合物、又はこれらの任意の混合物を好適に例示することができる。これらのケチミン化合物、エナミン化合物、アルジミン化合物はそれぞれ、ケトン類、アルデヒオド類のカルボニル基（ケト基、アルデヒド基）と第1級及び／又は第2級アミノ基及び活性水素基を有する化合物の第1級及び／又は第2級アミノ基との脱水反応により得ることができる。この活性水素基とは、第1級アミノ基、第2級アミノ基、水酸基、メルカプト基などの、イソシアネート基と反応する基である。

【0012】第1級及び／又は第2級アミノ基及び活性水素基を有する化合物としては、ポリアミン、ポリアミノシラン、アミノアルコール、アミノチオール等が挙げられ、これらは単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メチルアミノプロピルアミン、3,3'-ジアミノジプロピルアミンが挙げられる。これらのうち、カルボニル基と第1級アミノ基、第2級アミノ基との反応性の差を利用して製造しやすい、第1級アミノ基と第2級アミノ基を有するポリアミンが好ましい。ポリアミノシランとしては、例えば、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランが挙げられる。アミノアルコールとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンが挙げられる。アミノチオールとしては、例えば、

30 β-メルカプトエチルアミン、β-メルカプトプロピルアミン、γ-メルカプトプロピルアミンが挙げられる。

【0013】ケトン類としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類、プロピオフェノン、ベンゾフェノン等の芳香族ケトン類、シクロペンタノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の環状ケトン類、アセト酢酸エチル等のβ-ジカルボニル化合物、又はこれらの任意の混合物が挙げられる。これらのうち、脂肪族ケトン類が特に好ましい。アルデヒド類としては、例えば、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、又はこれらの任意の混合物が挙げられる。

【0014】本発明におけるポリウレタン系樹脂を製造するためのイソシアネート基含有プレポリマーは、有機ポリイソシアネートと、高分子ポリオールと、場合により更に鎖延長剤とを、活性水素基に対してイソシアネート基過剰の条件で反応させて得られるものであり、これ

は単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0015】有機ポリイソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香脂肪族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート等の有機ジイソシアネートが好ましい。また、これら有機ジイソシアネートのアダクト変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体、ウレトニイミン変性体、ウレトジオン変性体、カルボジミド変性体等のいわゆる変性イソシアネートも使用できる。更に、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、クルドトルエンポリイソシアネート等のようないわゆるポリメリック体といわれるポリイソシアネートも使用できる。これらは単独で或いは2種以上を混合して使用できる。これらのうち、芳香族ジイソシアネートが好ましく、MDIとTDIが更に好ましい。

【0016】高分子ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテル・エステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール等が挙げられ、これらは単独で或いは2種以上を混合して使用できる。このうち、ポリエーテルポリオールが好ましい。これらは、数平均分子量500以上、更に2000～30000のものが、得られる接着剤の作業性の良さ、接着強度発現性の良さから好ましい。ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオールとしては、例えば、公知のコハク酸、アジピン酸、テレフタル酸等のジカルボン酸、それらの酸エステル、酸無水物等と、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、クオドロールあるいはビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等の低分子ポリオール、あるいはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の低分子ポリアミン、モノエタノールアミン等のアミノアルコール等の単独、又はこれらの混合物との脱水縮合反応で得られる化合物が挙げられる。さらに、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状エステル(すなわちラクトン)モノマーの開裂重合により得られるラクトン系ポリエステルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンポリオ

ル、ポリオキシプロピレンポリオール等が挙げられる。ポリエーテル・エステルポリオールとしては、例えば、前記のポリエーテルポリオールと前記のジカルボン酸、酸エステル、酸無水物等とから製造される化合物が挙げられる。ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、前記のポリエステルポリオールの製造に用いる低分子ポリオールとジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等との反応から得られる化合物が挙げられる。アクリルポリオールとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等の水酸基を含有するアクリル酸系化合物のモノマー及び/又は水酸基を含有するメタクリル酸系化合物のモノマーを、(場合により更にこれら以外のエチレン性不飽和化合物の1種以上と,)ラジカル重合開始剤の存在下又は不存在下に、そして溶剤の存在下又は不存在下にバッチ式重合又は連続重合等の公知のラジカル重合の方法により反応させて得られるものが挙げられる。また、一般にポリウレタン工業において公知の活性水素基を含有する、数平均分子量500以上の、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等も挙げられる。

【0017】鎖延長剤としては、前記のポリエステルポリオールの合成に用いられる低分子ポリオール、低分子ポリアミン、アミノアルコール類等のうち分子量500未満のもの、又はこれらの混合物等が好適に例示される。

【0018】イソシアネート基含有プレポリマーの合成には、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン等の有機アミンやその塩等の公知のウレタン化触媒を用いることができる。

【0019】イソシアネート基含有プレポリマーは、ワニショット法、ツーショット法のいずれでも合成できる。有機ポリイソシアネートのイソシアネート基と高分子ポリオール(と場合により更に鎖延長剤)の活性水素基とのイソシアネート基/活性水素基の当量比は、1.1～5.0が好ましく、更に1.5～2.5が好ましい。このようにして得られるイソシアネート基含有プレポリマーのイソシアネート基含量は0.3～20重量%、更には0.3～10重量%、特に0.3～5重量%であることが好ましい。イソシアネート基含量が0.3重量%未満の場合は、分子量が大きくなりすぎて粘度が増大し作業性が低下する。また、樹脂中の架橋点が少ないため、十分な接着性が得られない。イソシアネート基含量が20重量%を越える場合は、樹脂の分子量が小さくなりすぎて、接着強度が発現しにくくなる。

【0020】本発明におけるポリウレタン系樹脂は、前記の水と反応して第1級及び/又は第2級アミノ基を生

成する基及び活性水素基を有する化合物と前記イソシアネート基含有プレポリマーとを、好適には、活性水素基／イソシアネート基の当量比が0.8～1.2／1.

0、更に0.9～1.1／1.0の範囲で反応させるか、或いは、この生成物に更に水を反応させて第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基を一部或いは全部分解させて得ることができる。このようにして得られる、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基を有するポリウレタン系樹脂は、まず、湿気により第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基が分解して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成し、次いで、これらの生成した第1級及び／又は第2級アミノ基が（後述する）硬化剤としてのポリイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応して、接着性を発現する。また同様に、水と反応して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基と第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂は、まず、湿気により第1級及び／又は第2級アミノ基を生成する基が分解して第1級及び／又は第2級アミノ基を生成し、次いで、これらの生成した第1級及び／又は第2級アミノ基とポリウレタン系樹脂に存在していた第1級及び／又は第2級アミノ基が一緒にポリイソシアネート化合物と反応し、接着性を発現する。更に同様に、第1級及び／又は第2級アミノ基を有するポリウレタン系樹脂は、その第1級及び／又は第2級アミノ基がポリイソシアネート化合物と反応し、接着性を発現する。

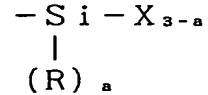
【0021】本発明で使用するポリウレタン系樹脂は高分子量のポリウレタン系樹脂であることに特徴があり、高分子量であるため、後述する硬化剤としてのポリイソシアネート化合物と接触させて反応させたとき、反応が途中であっても強度が発現し、短時間のうちに接着強度が発現するのである。ポリウレタン系樹脂の数平均分子量は1000～30000、更に3000～20000であることが好ましい。数平均分子量が1000未満であると接着強度の発現性が悪くなり、30000を超えると粘度が増大して作業性が低下し、また、樹脂中の架橋点が少ないため、十分な接着性が得られない。

【0022】本発明における架橋性シリル基含有樹脂は、湿気（水）と反応してシロキサン結合を形成することにより架橋してゴム状硬化物を形成する、分子内にシリル基を1個以上含有する樹脂である。前記のポリウレタン系樹脂の層と（後述する）硬化剤としてのポリイソシアネート化合物の層を接触させたとき、接触しなかった部分の硬化不良による接着強度の低下を防止するために使用するものである。この樹脂も単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。このような架橋性シリル基含有樹脂としては、例えば、特開昭52-73998号公報、特開昭55-9669号公報、特開昭59-122541号公報、特開昭60-6747号公報、特開昭61-233043号公報、特開昭63-1

12642号公報、特開平3-79627号公報、特開平4-283259号公報、特開平5-70531号公報、特開平5-287186号公報、特開平11-80571号公報、特開平11-116763号公報、特開平11-130931号公報中に開示されているものを挙げることができる。本発明における架橋性シリル基含有樹脂としては具体的には、分子内に1個以上の架橋性シリル基を含有する、主鎖がそれぞれオルガノシロキサンを含有していてもよい、ポリオキシアルキレン重合体、ビニル変性ポリオキシアルキレン重合体、ポリウレタン、ビニル系重合体、ポリエステル重合体、アクリル酸エステル重合体、メタアクリル酸エステル重合体、これらの共重合体等が挙げられる。架橋性シリル基は、シーリング材の硬化性や硬化後の物性等の点から、分子内に1～5個含まれるのが好ましい。更に、架橋性シリル基は、架橋しやすく製造しやすい次の一般式で示されるものが好ましい。

【0023】

【化1】



（式中、Rは炭化水素基であり、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。Xで示される反応性基はハロゲン原子、水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメトキシ基、アミド基、酸アミド基、メルカプト基、アルケニルオキシ基及びアミノオキシ基より選ばれる基であり、Xが複数の場合には、Xは同じ基であっても異なった基であってもよい。このうちXはアルコキシ基が好ましく、メトキシ基が最も好ましい。aは0、1又は2の整数である、1が最も好ましい。）

【0024】架橋性シリル基含有樹脂の主鎖は、硬化後の引張接着性、モジュラス等の物性の点から、オルガノシロキサンを含有していてもよい、ポリオキシアルキレン重合体、ポリウレタン、及び／又はビニル変性ポリオキシアルキレン重合体が好ましく、オルガノシロキサンを含有していてもよい、ポリウレタン、ポリオキシプロピレン重合体、アクリル変性ポリオキシプロピレン重合体、及び／又はメタクリル変性ポリオキシプロピレン重合体が更に好ましい。

【0025】架橋性シリル基含有樹脂の数平均分子量は1000以上、特に6000～30000で分子量分布の狭いものが、硬化前の粘度が低いので取り扱い易く、硬化後の接着強度、伸び等のゴム弾性物性が好適である。

【0026】本発明の接着剤において、主剤がポリウレ

タン系樹脂以外に架橋性シリル基含有樹脂を含有する場合、架橋性シリル基含有樹脂の配合量はポリウレタン系樹脂100重量部に対して1000重量部を超えない範囲で配合するのが好ましい。

【0027】本発明における硬化剤であるポリイソシアネート化合物としては、前記のポリウレタン系樹脂を製造するためのイソシアネート基含有プレポリマーの製造原料である有機ポリイソシアネートの1種又は2種以上の混合物が好適に例示される。また、前記有機ポリイソシアネートとプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子ポリオールとを活性水素基に対しイソシアネート基過剰で反応して得られるポリイソシアネート基含有化合物も使用できる。これらのうち、特に接着強度の発現性と室温で液状である点から、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート（ポリメックMDI）が好ましい。

【0028】本発明において、主剤と硬化剤の使用割合（モル比）は、イソシアネート基／活性水素基=0.5～100/1、更には5～30/1となる範囲が好ましい。

【0029】本発明の二成分型接着剤には、架橋触媒、酸化防止剤（ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系など）、カップリング剤、各種無機フィラーや有機フィラー、接着剤、保存安定性改良剤、可塑剤、着色剤などの各種添加剤を配合することができる。特に、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のカップリング剤を配合すると、接着強度を更に向上させることができるので好ましい。これらの添加剤は、主剤側と硬化剤側のいずれか一方或いは双方に配合することができるが、作業性の点から主剤側に配合するのが好ましい。

【0030】本発明の接着方法は、まず、第1の基材の接着表面に主剤を塗布等して主剤層を形成し、第2の基材の接着表面には硬化剤を塗布等して硬化剤層を形成し、次いで、両基材を主剤層と硬化剤層が互いに対向するように接触させて反応硬化させ、二つの基材を短時間で接着する方法である。本発明の方法は、例えば、工場の生産ラインにおいて、鋼板、スレート板、木質板、プラスチック板などのボード類や部材のそれぞれの表面に主剤層と硬化剤層を別々に形成し、ロールにより室温で接着面（主剤層の面と硬化剤層の面）を対向させて押圧させる高速接着に適している。それぞれの基材に主剤層と硬化剤層をそれぞれ形成した後、それぞれの層が対向するように接触接着させる前に、任意の時間、それぞれの層の表面を大気中の湿気に暴露する工程（オープンタイム）を入れても良いし入れなくても良い。オープンタイムは30分以内の短時間で十分であるが、30分を超えて良い。

【0031】更に、本発明の二成分型接着剤は室内の温

度、湿度条件で塗布、接着できるため特別の加熱装置等を使用しなくても良い点があるが、接着作業をより高速化させるため必要に応じて加熱や加湿をすることもできる。また、具体的な塗布方法としては、クシ目ゴテ等のコテ類、ヘラ、ロールコーティング等を使用して塗布する方法、或いは、ノズルを使用してビード状又は点状に塗布する方法、スプレー塗布する方法等の従来公知の方法がある。

【0032】

10 【実施例】以下、本発明について実施例等により更に詳細に説明する。

【イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの合成】

合成例1

加温装置、攪拌機、温度計、窒素シール管及び冷却器の付いた反応容器に、ポリオキシプロピレングリコール（PP-4000、三洋化成工業（株）製、官能基数=2.0、数平均分子量=4000、水酸基価28mgKOH/g）916.2gと、トリレンジイソシアネート（TDI）（T-100、日本ポリウレタン工業（株）製）86.0gと、ジブチル錫ジラウレート0.36g

20 を加え、窒素雰囲気下、80℃で2時間攪拌して反応させた。反応途中のイソシアネート基（NCO）含量を滴定により測定し、NCO含量の減少が止まった時点で反応を終了して、理論NCO含量2.22重量%、実測NCO含量2.11重量%、数平均分子量=約4000、粘度4,650mPa·s/25℃のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーIUP-1を合成した。

【0033】合成例2

加温装置、攪拌機、温度計、窒素シール管及び冷却器の付いた反応容器に、ポリオキシプロピレングリコール（PML-4010、旭硝子（株）製、官能基数=2.0、数平均分子量=10,000、水酸基価11mgKOH/g）967.4gと、TDI（T-100、日本ポリウレタン工業（株）製）38.3gと、ジブチル錫ジラウレート0.36gを加え、窒素雰囲気下、80℃で2時間攪拌して反応させた。反応途中のNCO含量を滴定により測定し、NCO含量の減少が止まった時点で反応を終了して、理論NCO含量1.03重量%、実測NCO含量0.93重量%、数平均分子量=約9000、粘度16,300mPa·s/25℃のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーIUP-2を合成した。

【0034】【ケチミン化合物の合成】

合成例3

加温装置及びエステル管付き攪拌容器に、3,3'-ジアミノジプロピルアミンを196.8g入れた後、攪拌しながらメチルイソブチルケトンを390.6g加えた。この中に更にトルエン104gをえたのち、加温して110～150℃で3時間攪拌を続けて、エステル管により水51.5gを脱水した。次いで減圧して、過

剰のメチルイソブチルケトン及びトルエンを除去して、3, 3'-ジアミノジプロピルアミンのケチミン化合物を得た。このケチミン化合物は常温で半透明の液体であった。

【0035】 [ポリウレタン系樹脂の合成]

合成例4

合成例1と同様の反応容器に、合成例1で得たイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーI UP-1 100 2.56 gと合成例3で得たケチミン化合物148.8 gとを加えて、30~40℃で5分間攪拌して、理論、実測NCO含量0.00重量%、数平均分子量=約4600、粘度16, 900 mPa·s/25℃の(ケチミン基含有)ポリウレタン系樹脂PU-1を合成した。

【0036】 合成例5

合成例1と同様の反応容器に、合成例2で得たイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーI UP-2 100 6.06 gと合成例3で得たケチミン化合物65.8 gとを加えて、30~40℃で5分間攪拌して、理論、実測NCO含量0.00重量%、数平均分子量=約9600、粘度42, 000 mPa·s/25℃の(ケチミン基含有)ポリウレタン系樹脂PU-2を合成した。

【0037】 合成例6

合成例1と同様の反応容器に、合成例2で得たイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーI UP-2 100 6.06 gと合成例3で得たケチミン化合物65.8 gとを加えて、30~40℃で5分間攪拌して、理論、実測NCO含量0.00重量%、粘度4.2, 000 mPa·s/25℃の(ケチミン基含有)ポリウレタン系樹脂(PU-2)を合成した。次いで、この中に水8.0 gを加えて、80℃で1時間攪拌して、数平均分子量=約9300、粘度360, 000 mPa·s/25℃の(ケチミン基を含有しない)アミノ基含有ポリウレタン系樹脂PU-3を合成した。

【0038】 実施例1~4及び比較例1~3

主剤としてポリウレタン系樹脂PU-1、2、3、ポリウレタン系樹脂PU-2と架橋性シリル基含有ポリオキ\*

\*シプロピレン重合体(ES-S3630、旭硝子(株)製)との等量混合物、3, 3'-ジアミノジプロピルアミン、又は3, 3'-ジアミノジプロピルアミンと架橋性シリル基含有ポリオキシプロピレン重合体(ES-S3630、旭硝子(株)製)との等量混合物と、硬化剤としてポリメリックMDI(MR-200、日本ポリウレタン工業(株)製)とを用いて二成分型接着剤とした。また、一成分型接着剤としてクロロブレンゴム接着剤(速乾ボンドG10、コニシ(株)製、クロロブレンゴム約25重量%含有トルエン溶液)を用いた。これらの接着剤を用いて、次のようにして接着テストを行った。実施例1~4及び比較例1、2の場合には、70mm×70mm×5mmのスレート板の表面部分70mm×60mmに、主剤を塗布量約2g/42cm<sup>2</sup>となるようにクシ目ゴテ(山の高さ1mm、間隔4mm)で塗布し、塗布表面を室温で30分間大気中の湿気に暴露した(以下オープンタイム30分間という)。一方、70mm×70mm×0.8mmのガルバニウム鋼板3枚の表面部分70mm×60mmに、硬化剤をそれぞれ塗布量約0.05g/42cm<sup>2</sup>、約0.15g/42cm<sup>2</sup>、約0.30g/42cm<sup>2</sup>となるようにハケで塗布し、それぞれの塗布表面を室温でオープンタイム30分間をとった。比較例3の場合には、前記と同様にして、スレート板とガルバニウム鋼板の両表面にそれぞれクロロブレンゴム接着剤を塗布量約2g/42cm<sup>2</sup>と塗布量約0.05g/42cm<sup>2</sup>、約0.15g/42cm<sup>2</sup>、約0.30g/42cm<sup>2</sup>となるように塗布し、室温で30分間乾燥した。次に、スレート板の主剤塗布面とガルバニウム鋼板の硬化剤塗布面を接触させ、圧縮力0.6N/cm<sup>2</sup>で室温で120秒間はり合わせた後圧縮を解き、直ちに引張試験機(引張り速度:100mm/min)によりせん断接着強さを測定した。(JIS K6850準拠)

これらの結果をまとめて表1及び2に示す。

【0039】

【表1】

	実施例			
	1	2	3	4
スレート板への主剤の塗布量 (g/42cm <sup>2</sup> )				
ポリウレタン系樹脂 PU-1	2			
PU-2		2		
PU-3			2	1
架橋性シリル基含有ポリオキシプロピレン重合体 ES-S3630				1
ガルバニウム板への硬化剤の塗布量 (g/42cm <sup>2</sup> )				
ポリイソシアネート硬化剤MR-200	0.05	0.15	0.30	0.05
引張りせん断接着強さ (N/42cm <sup>2</sup> )	38.5	97.5	81.9	43.0
	168	91.5	46.8	211
			126.4	32.8
			78.5	57.3

	比較例								
	1		2		3				
スレート板への主剤の塗布量 (g/42cm <sup>2</sup> ) 架橋性シリル基含有ポリオキシプロピレン重合体 ES-S3630 3, 3'-ジアミノジプロピルアミン クロロブレンゴム G10	2		1		2				
ガルバニウム板への硬化剤の塗布量 (g/42cm <sup>2</sup> ) ポリイソシアネート硬化剤 MR-200 クロロブレンゴム G10	0.05	0.15	0.30	0.05	0.15	0.30	0.05	0.15	1.30
引張りせん断接着強さ (N/42cm <sup>2</sup> )	測定不能	0.9	1.2	測定不能	37.2	27.3	18.3		

## 【0041】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の二成分型接着剤は、(有機)溶剤を含んでいないため、環境問題を生ずることがなく、しかも主剤と硬化剤を接触させることにより速やかに接着力を発現し、常温での高速のライン生産における接着に好適である。また、本発明における主剤と硬化剤はそれぞれ室温で長時間安定的に保存することができるため、取り扱いが容易であり、また、主剤は被着体へ塗布した後に空気中の水分などにより、樹\*

\*脂に結合している第1級及び/又はアミノ基を再生させ、かつ高分子量であるため、カブレ等の皮膚障害を生じる危険がほとんどない。更に、この再生した第1級及び/又は第2級アミノ基はポリイソシアネート硬化剤との反応速度が極めて大きいため、主剤と硬化剤の塗布量比の変化による接着力の変動が少ない。これらの効果は、主剤としてポリウレタン系樹脂に架橋性シリル基含有樹脂を併用することにより更に助長される。

## フロントページの続き

(72)発明者 木下 靖子

茨城県新治郡千代田町上稻吉2044番地6号  
オート化学工業株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4J034 CA11 CB02 DA01 DB04 DC02  
DF01 DF02 DF04 DF11 DF14  
DG01 DG03 DG04 DP18 HA01  
HA06 HA07 HC03 HC08 HC12  
HC13 HC22 HC64 HC71 JA01  
JA41 JA45 MA24 QB13 RA08  
4J040 DF042 DF052 ED002 EE022  
EF032 EF101 EF111 EF121  
EF131 EF161 EF181 EF281  
EK002 EL012 GA01 GA13  
GA31 HB36 HC01 HD30 LA06